

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 054 138

A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 81108697.4

(22) Anmeldetag: 22.10.81

(51) Int. Cl.³: C 08 F 210/02
C 08 L 1/18, C 10 M 1/28
/(C08F210/02, 238/00)

(30) Priorität: 12.12.80 DE 3046802

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
23.06.82 Patentblatt 82/25

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE DE FR GB NL SE

(71) Anmelder: BASF Aktiengesellschaft
Carl-Bosch-Strasse 38
D-6700 Ludwigshafen(DE)

(72) Erfinder: Vogel, Hans-Henning, Dr.
Hans-Purmann-Strasse 7C
D-6710 Frankenthal(DE)

(72) Erfinder: Schramm, Manfred
Buergermeister-Lamberth-Strasse 31
D-6806 Viernheim(DE)

(72) Erfinder: Werner, Michael, Dr.
Hatzburger Weg 21
D-6800 Mannheim(DE)

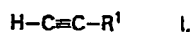
(72) Erfinder: Schwartz, Erich, Dr.
Mohnstrasse 37
D-6700 Ludwigshafen(DE)

(54) Ethylen-Alkin-Copolymerisate, deren Herstellung und Verwendung als Zusatz zu Erdöldestillaten.

(57) Die Erfindung betrifft Ethylen-Alkin-Copolymerisate mit einem durchschnittlichen Zahlenmittel des Molekulargewichts, bestimmt mit einem Dampfphasenosmometer, zwischen 500 und 500 000, bevorzugt zwischen 500 und 10 000, insbesondere zwischen 1 000 und 5 000, die einpolymerisiert enthalten

(A) mindestens 70 und maximal 99 Gewichtsprozent Ethylen und

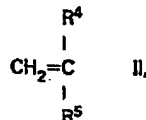
(B) eine acetylenisch ungesättigte Verbindung der allgemeinen Formel (I)



wobei $R^1 = (OCH_2CH_2)_nH$ oder CH_2-R^2 und $n = 1$ bis 20 und $R^2 = -OH$, $-OCOR^3$ oder $-COOR^3$ bedeuten und R^3 eine geradkettige oder verzweigte C_1 - bis C_{10} -Alkylgruppe ist.

Geeignet sind insbesondere ternäre Ethylen-Alken-Copolymerisate, bestehend aus 50 bis 99 Gewichtsprozent einpolymerisierter Einheiten (A) und 0,5 bis 30 Gewichtsprozent einpolymerisierter Einheiten (B) sowie zusätzlich

(C) 0,5 bis 49,5 Gewichtsprozent eines olefinisch ungesättigten Esters der allgemeinen Formel (II)



wobei $R^4 = H$ oder CH_3 und $R^5 = -OOC-R^6$ oder $-COOR^6$ und R^6 eine geradkettige oder verzweigte C_1 - bis C_{10} -Alkylgruppe aus (A), (B) und (C) 100 ist.

Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung der Ethylen-Alkin-Copolymerisate, wobei die Copolymerisation von Ethylen mit einer acetylenisch ungesättigten Verbindung der allgemeinen Formel I sowie gegebenenfalls mit einem olefinisch ungesättigten Ester der allgemeinen Formel II in einem kontinuierlich oder diskontinuierlich betriebenen Polymerisationssystem bei Temperaturen von 150 bis 350°C und bei Drücken von 500 bis 3000 bar in Gegenwart eines radikalisch zerfallenden organischen Peroxids, gegebenenfalls Sauerstoff und gegebenenfalls eines Polymerisationsre-

EP 0 054 138 A1

./...

BEST AVAILABLE COPY

glers durchgeführt wird, wobei man in Gegenwart von 200 bis 4000 Molppm Peroxid, bezogen auf die Monomeren, polymerisiert.

Die Ethylen-Alkin-Copolymerisate können als Zusatz zu Erdöldestillaten in Mengen von 0,001 bis 2,0 Gewichtsprozent verwendet werden.

Ethylen-Alkin-Copolymerisate, deren Herstellung und
Verwendung als Zusatz zu Erdöldestillaten

Die Erfindung betrifft Ethylen-Alkin-Copolymerisate sowie
5 Ethylen-Alkin-Alken-Terpolymerisate, deren Herstellung
und deren Verwendung als Zusatz zu Erdöldestillaten.

Bei derartigen Copolymerisaten sind Stoffeigenschaften
erforderlich, die einerseits eine ausgeprägte Wirksamkeit
10 zur Verbesserung der Kälteeigenschaften von Erdöldestil-
laten zeigen, und die andererseits durch ein genügend ein-
faches Herstellverfahren machbar sein sollen.

Es ist bekannt, zur Erfüllung dieser Erfordernisse den
15 Erdöldestillaten Copolymerisate des Ethylens mit Vinyl-
carbonsäureestern zuzusetzen, wobei die Copolymerisate
Zahlenmittel des Molekulargewichts kleiner als 3000 auf-
weisen (vgl. z.B. US-PS 3 567 639, US-PS 3 389 979 oder
US-PS 3 159 608).

20 Die für die Verwendung in Erdöldestillaten bekannten
Ethylen-Vinylcarbonsäureester-Co- bzw. -Terpolymerisate
weisen aber noch den Nachteil auf, daß sie nicht universell
in allen Erdöldestillaten gleich gut wirksam sind.

25 Vielmehr hängt die Wirkung der bekannten Zusatzstoffe
unter anderem entscheidend von der Provenienz des dem
Erdöldestillat zugrunde liegenden Rohöls, der angewendeten
Verarbeitungstechnik für das Rohöl und von der Art und
Menge an n-Paraffinkohlenwasserstoffen im Erdöldestillat,
30 d.h. z.B. auch von der Siedelage bzw. dem Siedepunkt des
Erdöldestillats ab.

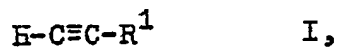
Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde Ethylen-Alkin-
-Copolymerisate und Ethylen-Alkin-Alken-Terpolymerisate
35 zu schaffen.

Fre/BL

Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, Ethylen-Alkin-Copolymerisate und Ethylen-Alkin-Alken-Terpolymerisate nach einem einfachen Verfahren herzustellen.

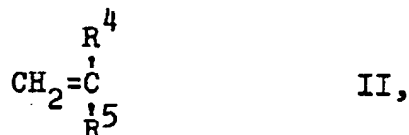
- 5 Eine dritte Aufgabe besteht darin, neue Polymerisate aufzufinden, die eine hohe Wirksamkeit zur Verbesserung der Kälteeigenschaften von Erdöldestillaten aufweisen, ohne daß die eingangs geschilderten Nachteile auftreten.
- 10 Diese Aufgaben wurden erfindungsgemäß gelöst durch Ethylen-Alkin-Copolymerisate mit einem durchschnittlichen Zahlenmittel des Molekulargewichts, bestimmt mit einem Dampfphasenosmometer, zwischen 500 und 500.000, bevorzugt zwischen 500 und 10.000, insbesondere zwischen 1000 und
- 15 5000, die einpolymerisiert enthalten:
 (A) mindestens 70 und maximal 99 Gewichtsprozent Ethylen, bezogen auf das Copolymerisat und
 (B) eine acetylenisch ungesättigte Verbindung der allgemeinen Formel (I)

20



- wobei $\text{R}^1 = (\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{H}$ oder CH_2-R^2 und $n = 1$ bis 20
 und $\text{R}^2 = -\text{OH}$, $-\text{OCOR}^3$ oder $-\text{COOR}^3$ bedeuten und R^3 eine
- 25 geradkettige oder verzweigte C_1 - bis C_{10} -Alkylgruppe ist.

- Bevorzugt sind ternäre Ethylen-Alkin-Alken-Copolymerisate bestehend aus 50 bis 99 Gewichtsprozent der einpolymerisierten Einheiten (A) und 0,5 bis 30 Gewichtsprozent ein-
- 30 polymerisierter Einheiten (B) sowie zusätzlich 0,5 bis 49,5 Gewichtsprozent (C) eines olefinisch ungesättigten Esters der allgemeinen Formel (II)



- 5 wobei $\text{R}^4 = \text{H}$ oder CH_3 und $\text{R}^5 = -\text{OOC}-\text{R}^6$ oder $-\text{COOR}^6$ und R^6 eine geradkettige oder verzweigte C_1 - bis C_{10} -Alkylgruppe oder Wasserstoff ist und wobei die Summe der Gewichtsprocente aus (A), (B) und (C) 100 ist.
- 10 Die Aufgaben wurden ferner gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung der eingangs geschilderten Ethylen-Alkin-Copolymerisate, wobei die Copolymerisation von Ethylen mit einer acetylenisch ungesättigten Verbindung der allgemeinen Formel I sowie gegebenenfalls mit einem olefinisch ungesättigten Ester der allgemeinen Formel II in einem kontinuierlich oder diskontinuierlich betriebenen Polymerisationssystem bei Temperaturen von 150 bis 350°C und bei Drücken von 500 bis 3000 bar in Gegenwart eines radikalisch zerfallenden organischen Peroxids, gegebenenfalls Sauerstoff und gegebenenfalls eines Polymerisationsreglers
- 15 durchgeführt wird, wobei man in Gegenwart von 200 bis 4000 Molppm Peroxid, bezogen auf die Monomeren, polymerisiert.
- 20 Die erfindungsgemäßen Ethylen-Alkin-Copolymerisate bzw. Ethylen-Alkin-Alken-Terpolymerisate sind, je nach Molekulargewicht, feste bis wachsartige Substanzen, welche noch Doppelbindungen enthalten. Die Copolymerisate weisen ein durchschnittliches Zahlenmittel des Molekulargewichts,
- 25 bestimmt mit einem Dampfphasenosmometer, von 500 bis 500.000, bevorzugt 500 bis 10.000 auf. Für die Verwendung in Erdöldestillaten insbesondere geeignet sind Copolymerisate mit durchschnittlichen Molekulargewichten zwischen 1.000 und 5.000.

Die erfindungsgemäßen Copolymerisate enthalten mindestens 70 und maximal 99 Gewichtsprozent Ethylen, bezogen auf das Copolymerisat und außerdem eine acetylenisch ungesättigte Verbindung der allgemeinen Formel I: $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}^1$, wobei $\text{R}^1 =$

5 $\text{H}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n$ oder CH_2-R^2 und $n = 1$ bis 20 und $\text{R}^2 = -\text{OH}$, $-\text{OCOR}^3$ oder $-\text{COOR}^3$ bedeuten und R^3 eine geradkettige oder verzweigte C_1 - bis C_{10} -Alkylgruppe ist. Beispiele für die ungesättigte Verbindung der Formel I sind Propin-

10 -1-ol-essigsäureester, Propin-1-ol, Methoxybutin-(1) und Acetylen.

Besonders gut geeignet als Comonomer (I) ist der Propin-1-ol-essigsäureester.

15 Der Gehalt an der acetylenisch ungesättigten Verbindung (I) im Copolymerisat liegt zwischen 0,5 und 30 Gewichtsprozent, bezogen auf das Copolymerisat.

Bevorzugt sind Terpolymerisate, die neben 65 bis 98 Gewichtsprozent Ethylen und 1 bis 20 Gewichtsprozent der acetylenisch ungesättigten Verbindung (I) noch zusätzlich 1 bis 34 Gewichtsprozent einer dritten Komponenten, nämlich eines olefinisch ungesättigten Esters der allgemeinen Formel (II):

20



25 einpolymerisiert enthalten, wobei $\text{R}^4 = \text{H}$ oder CH_3 und $\text{R}^5 = \text{OOC}-\text{R}^6$ oder COOR^6 und R^6 eine geradkettige oder verzweigte C_1 - bis C_{10} -Alkylgruppe oder Wasserstoff ist und die Summe der Gewichtsprocente aus (A), (B) und (C) 100 ist. Beispiele für die olefinisch ungesättigte Verbindung

30 der Formel (II) sind Vinylester wie Vinylacetat oder

Acrylsäureester wie Acrylsäureethylhexylester oder Acrylsäure-n-butylester. Besonders geeignet ist als drittes Comonomeres das Vinylacetat. Besonders bevorzugt sind Terpolymerisate, bei denen der Gehalt an Ethylen zwischen 75 und 80, an Verbindung (I) zwischen 3 und 15 und an Verbindung (II) zwischen 5 und 22 Gewichtsprozent liegt.

Die genannten Co- und Terpolymerisate können gegebenenfalls noch Restmengen von 0,01 bis 10, insbesondere 0,05 bis 5 Gewichtsprozent, bezogen auf das Polymerisat, der bei der Polymerisation nicht umgesetzten oder nach Beendigung der Polymerisation nachträglich zugesetzten Monomeren (I) und/oder (II) enthalten.

Die Ethylen-Alkin-Co- bzw. -Terpolymerisate werden hergestellt durch Copolymerisation von Ethylen mit einer acetylenisch ungesättigten Verbindung der allgemeinen Formel (I) sowie gegebenenfalls mit einem ungesättigten Ester der allgemeinen Formel (II) in einem kontinuierlich oder diskontinuierlich beschriebenen Polymerisationssystem bei Temperaturen zwischen 150 und 350°C und bei Drücken von 500 bis 3000 bar in Gegenwart eines radikalisch zerfallenden organischen Peroxids, gegebenenfalls Sauerstoff und gegebenenfalls eines Polymerisationsreglers.

Derartige Polymerisationsverfahren sind allgemein bekannt und beispielsweise in der Veröffentlichung von Ullmanns Enzyklopädie der Technischen Chemie, 3. Auflage, 14. Band, Seite 137 bis 148 beschrieben. Die Bedingungen in der Polymerisationszone lassen sich apparativ zweckmäßig in sog. Rohrreaktoren und/oder Autoklavreaktoren einstellen. Unter Rohrreaktoren versteht man rohrförmige Polymerisationsgefäße, deren Längenausdehnung das 10.000- bis 40.000fache des kreisförmigen Rohrdurchmessers beträgt. In Autoklavreaktoren, deren Innenraum meist ein Verhältnis von Höhe

zu Durchmesser des kreisförmigen Querschnitts von 1:1 bis 20:1 hat, wird das Reaktionsgut mit Hilfe von Rührern bewegt. Angaben über Copolymerisationsverfahren des Ethylens mit copolymerisierbaren Verbindungen zu binären oder ternären Copolymerisaten in Gegenwart von radikalisch zerfallenden organischen Peroxiden oder Sauerstoff finden sich beispielsweise in den neueren US-Patentschriften 4 048 411, 4 093 795, 4 076 919, 4 217 431, 4 169 929, 4 087 601 und 4 074 040.

10 Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren wird, im Gegensatz zu den bekannten Verfahren, in Gegenwart relativ großer Mengen Peroxid, nämlich 200 bis 4000, bevorzugt 400 bis 3000, besonders bevorzugt 800 bis 3000 Molppm, bezogen auf die
15 Monomeren, copolymerisiert. Als Peroxid ist die Verbindung tert.-Butylperisononanat besonders geeignet.

Die erfindungsgemäßen Ethylen-Copolymerisate werden in einer Menge von 0,001 bis 2 Gewichtsprozent als Zusatz zu
20 Erdöldestillaten mit einem Siedebereich von 120 bis 400°C zur Verbesserung der Fließeigenschaften bzw. zur Erniedrigung des Fließpunktes und des "Cold Filter Plugging Points" nach DIN 51428 verwendet. Sie finden ferner in einer Menge von 0,001 bis 2 Gewichtsprozent Verwendung als
25 Zusatz zu Erdöldestillaten (Neutralölen) mit einem Siedebereich über 400°C, die nach bekannten Verfahren z.B. durch Vakuumdestillation erhalten wurden und als Ausgangsprodukte zur Herstellung von Schmiermitteln dienen, zur Erniedrigung des Stockpunktes der Neutralöle. Gemische der
30 erfindungsgemäßen Ethylen-Copolymerisate werden als Zusatz von Erdöldestillaten, die durch Vakuumdestillation als Ausgangsprodukte zur Herstellung von Schmierölen erhalten wurden, zur Verbesserung der Kälteeigenschaften (Stockpunkt und Fließpunkt und/oder Cold-Filter-Plugging-Point-
35 -Wert) verwendet. Die erfindungsgemäß hergestellten neuen

Co- und Terpolymerisate können geringe Mengen höhermolekularer Polymerisationsprodukte enthalten, die man bei der Verwendung der Co- und Terpolymerisate als Zusätze zu Erdöldestillaten zweckmäßigerweise durch die in DE-OS

- 5 28 32 738 beschriebene Maßnahme in Lösung halten kann. Für die Verwendung der erfindungsgemäßen Co- und Terpolymerisate in Erdöldestillaten ist es zweckmäßig, daß sie noch geringe Mengen an Comonomeren enthalten, um das vorzeitige Ausfallen der höhermolekularen Polymerisationsprodukte zu
- 10 verhindern. Dazu können die Comonomeren einzeln oder gemeinsam in Mengen von 0,5 bis 5 Volumenprozent, bezogen auf das Ethylen-Co- bzw. -Terpolymerisat, nachträglich zugesetzt werden.

- 15 Die Erfindung wird durch nachfolgende Herstellungsbeispiele näher erläutert.

Versuchsbeispiele

- 20 Sämtliche Versuche wurden in einem kontinuierlich betriebenen Rührautoklaven mit 1 l-Innenvolumen durchgeführt. Bei allen Versuchen betrug der Reaktionsdruck 1500 bar und die mittels kontinuierlich zudosiertem Peroxid eingestellte Reaktionstemperatur 240°C. Der Ethylendurchsatz bewegte
- 25 sich zwischen 400 und 550 Mol/h. Als Initiator wurde in allen Fällen t-Butylperisononant benutzte. Die angegebene Peroxidmengen beziehen sich auf die Monomerenkonzentration in Mol. Das Molekulargewicht des Polymerisats wurde nach dem üblichen Verfahren mittels üblicher Mengen Propionaldehyd als Reglersubstanz eingestellt und über die
- 30 Schmelzviskosität bei 120°C in mm²/sec bestimmt.

Der Comonomerengehalt wurde im Falle der Ester durch Verseifen und Titration der überschüssigen Lauge bestimmt.

Im Falle des Alkohols wurde der Gehalt an Polymerisat aus dem Gesamtsauerstoff unter Berücksichtigung entsprechender Korrekturwerte aus Vergleichsversuchen errechnet.

- 5 Die Versuchsbeispiele sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt.

10

15

20

25

30

35

0054138

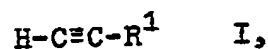
Versuchsbeispiele

Nr.	Art	Versuchsziel	Ethylen- durchsatz (Mol/h)	Comonomer Art	Dosierung (Mol/h)	Peroxid- verbrauch (ppm)	Viskosität (mm ² /sec)	Produktanalyse Comonomer- gehalt (gew.%)
1	Beispiel	Copolymerisation	500	Essigsäure- propinester (I)	10	830	120	10.3
2	Vergleich	Copolymerisation	400	Essigsäure- vinylester (II)	9	65	210	9.8
3	Vergleich	Homopolymerisation	400	-	-	25	250	-
4	Beispiel	Terpolymerisation	480	(I) und (II)	28 7	2700	200	15 6
5	Vergleich	Copolymerisation	430	(II)	20	47	180	20
6	Beispiel	Copolymerisation	540	Propinol-1 (I)	9	1300	190	3.5
7	Beispiel	Terpolymerisation	540	Propinol (I) Vinylacetat (II)	7.5 45	950	130	3.8 20.0

Patentansprüche

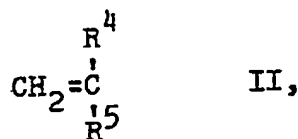
1. Ethylen-Alkin-Copolymerisate mit einem durchschnittlichen Zahlenmittel des Molekulargewichts, bestimmt mit einem Dampfphasenosmometer, zwischen 500 und 500 000, bevorzugt zwischen 500 und 10 000, insbesondere zwischen 1 000 und 5 000, die einpolymerisiert enthalten

- (A) mindestens 70 und maximal 99 Gewichtsprozent Ethylen, bezogen auf das Copolymerisat und
(B) eine acetylenisch ungesättigte Verbindung der allgemeinen Formel (I)



wobei $\text{R}^1 = (\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{H}$ oder CH_2-R^2 und $n = 1$ bis 20 und $\text{R}^2 = -\text{OH}$, $-\text{OCOR}^3$ oder $-\text{COOR}^3$ bedeuten und R^3 eine geradkettige oder verzweigte C_1 - bis C_{10} -Alkylgruppe ist.

2. Ternäre Ethylen-Alkin-Alken-Copolymerisate nach Anspruch 1, bestehend aus 50 bis 99 Gewichtsprozent einpolymerisierter Einheiten (A) und 0,5 bis 30 Gewichtsprozent einpolymerisierter Einheiten (B) sowie zusätzlich
(C) 0,5 bis 49,5 Gewichtsprozent eines olefinisch ungesättigten Esters der allgemeinen Formel (II)



wobei $\text{R}^4 = \text{H}$ oder CH_3 und $\text{R}^5 = -\text{OOC}-\text{R}^6$ oder

-COOR⁶ und R⁶ eine geradkettige oder verzweigte C₁- bis C₁₀-Alkylgruppe oder Wasserstoff ist und die Summe der Prozentzahlen aus (A), (B) und (C) 100 ist.

5

3. Verfahren zur Herstellung der Ethylen-Alkin-Copolymerisate nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Copolymerisation von Ethylen mit einer acetylenisch ungesättigten Verbindung der allgemeinen Formel I sowie gegebenenfalls mit einem olefinisch ungesättigten Ester der allgemeinen Formel II in einem kontinuierlich oder diskontinuierlich betriebenen Polymerisationssystem bei Temperaturen von 150 bis 350°C und bei Drücken von 500 bis 3000 bar in Gegenwart eines radikalisch zerfallenden organischen Peroxids, gegebenenfalls Sauerstoff und gegebenenfalls eines Polymerisationsreglers durchgeführt wird, wobei man in Gegenwart von 200 bis 4000 Molppm Peroxid, bezogen auf die Monomeren, polymerisiert.

10

15

20

25

4. Verwendung der Ethylen-Alkin-Copolymerisate nach Ansprüchen 1 und 2 als Zusatz zu Erdöldestillaten in Mengen von 0,001 bis 2,0 Gewichtsprozent.

30

35



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0054138

Nummer der Anmeldung

EP 81. 10 8697

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
A	<u>DE - A - 2 044 655 (BASF)</u> * Anspruch * -----	1	C 08 F 210/02 C 10 L 1/18 C 10 M 1/28// (C 08 F 210/02 238/00)
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.)
			C 08 F 210/00 210/02 2/00 2/34 4/00 4/28 4/40
			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
			X: von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y: von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument
<input checked="" type="checkbox"/> Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			8: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
Den Haag	22-03-1982	PERMENTIER	

EP 54138
279.155wo1

1/7/1

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI
(c) 2001 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.
003504710 WPI Acc No: 1982-52685E/198226

**Copolymers of alkyne(s) with polyethylene and opt. olefinic ester(s) -
useful as oil pour point improvers**

Patent Assignee: BASF AG (BADI)
Inventor: SCHRAMM M; SCHWARTZ E; VOGEL H H; WERNER M
Number of Countries: 009 Number of Patents: 007

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
EP 54138	A	19820623	EP 81108697	A	19811022	198226 B
DE 3046802	A	19820715				198229
JP 57121011	A	19820728				198236
US 4417038	A	19831122				198349
EP 54138	B	19840704				198427
DE 3164597	G	19840809				198433
CA 1222348	A	19870526				198725

Priority Applications (No Type Date): DE 3046802 A 19801212

Cited Patents: DE 2044655

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
EP 54138	A	G	13		
Designated States (Regional): BE DE FR GB NL SE					
EP 54138	B	G			
Designated States (Regional): BE DE FR GB NL SE					

Abstract (Basic): EP 54138 A

New ethylene-alkyne copolymers are claimed, of number-average mol. wt. 500-500,000, polymerised from 70-99 wt.% ethylene (A) and an acetylenic cpd. H-CCR1 (B); where R1 is -(OCH2CH2)nH or -CH2R2; n is 1-20; R2 is -OH, -OCOR3, or -COOR3; and R3 is C1-C10 alkyl. Also claimed are ethylene-alkyne-alkene copolymers polymerised from 50-99 wt.% (A), 0.5-30 wt.% (B), and 0.5-49 wt.% of an unsatd. ester H2C=CR4R5 (C); where R4 is H or CH3; R5 is --OOCR6 or -COOR6; and R6 is C1-C10 alkyl or H.

Used for improving the low-temp. properties of oil distillates when added at 0.001-2.0 wt.%. The copolymers are effective and easily made.

Derwent Class: A17; A97; H07

International Patent Class (Additional): C08F-210/02; C08F-238/00;
C08L-001/18; C10M-001/28

?

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.